

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-91153

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)10月4日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 29/36		A 8216-4G		
23/02				
H 0 1 L 21/203		Z 8719-4M		

請求項の数1(全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平2-161794	(71) 出願人	999999999 三井造船株式会社 東京都中央区築地5丁目6番4号
(22) 出願日	平成2年(1990)6月20日	(72) 発明者	西野 茂弘 京都府京都市伏見区深草池之内町(番地なし)
(65) 公開番号	特開平4-55397	(74) 代理人	弁理士 重野 剛
(43) 公開日	平成4年(1992)2月24日		審査官 服部 智

(54) 【発明の名称】  $\alpha$ -SiC単結晶の製造方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 SiC粉の昇華再結晶法により、基板上に $\alpha$ -SiC単結晶をエピタキシャル成長させる方法において、基板として、CVD法により作製された、結晶粒径1 $\mu$ m以上の $\beta$ -SiC多結晶体であって、CuK $\alpha$ 線でX線回折した時の(111) ロッキングカーブの半値幅が8度以下に配向した多結晶体よりなるものを用いることを特徴とする $\alpha$ -SiC単結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は $\alpha$ -SiC単結晶の製造方法に係り、特に、高品質の $\alpha$ -SiC単結晶を大面積のものであって、安定かつ低コストに工業的に有利に製造することができる $\alpha$ -SiC単結晶の製造方法に関する。

【従来の技術】

2

SiC(シリコンカーバイド)は、その機械的強度や耐熱性を生かして研磨材や耐火レンガなどに広く使用されている。最近では、セラミックエンジンなどの機械部品材料として注目されている。一方、半導体としては、歴史的に最も古い化合物半導体と言うことができ、長年、避雷器やバリスタ材料として利用されてきた。特にSiCは熱的、化学的に強く、耐放射性に富んでいるので、苛酷な環境下で使用できる電子デバイス用材料として従来より期待がよせられてきた。更に、禁制帯幅が大きく、不純物の添加によってp形とn形の導電形が容易に制御できるので、可視発光デバイス用材料としても有用である。

10

このようにSiCは実用されているSiやGaAsにない特徴を持っている有望な半導体であるが、実用にまでは至っていないのが現状である。これは、材料が熱的、機械的に

安定であるので、かえって結晶成長が困難となり、大型の単結晶製法が確立していなかったためである。

近年、半導体SiC実用化の声が高まり、SiC単結晶製法についても種々研究がなされている。

従来、SiC単結晶の製造方法としては、次のような方法が提案されている。

#### ① アーチン法

硅石とコークスの混合物を2300~2700°Cの電気炉で加熱して結晶を析出させる。

研磨材の工業的な製造方法。

#### ② 液相エピタキシャル法

1650~1800°Cの温度の黒鉛るつぼ内でSiを溶解し、Si融液中に炭素が僅かに溶け出すことを利用して、SiC単結晶基板をディッピングし、その上にエピタキシャル成長させる。

#### ③ 気相エピタキシャル法

CVD法にて1500~1800°Cの温度で6H-SiC単結晶基板上にエピタキシャル成長させる。

#### ④ 昇華法 (Lely法)

黒鉛るつぼ内で原料のSiC粉を昇華させ、るつぼ内の低温部に再結晶させる。

昇華温度は約2500°C。

#### ⑤ 昇華法 (改良法)

上記④の方法において、黒鉛るつぼ上の低温部にSiC基板を置き、このSiC基板上にAr減圧下でSiCの結晶を成長させる。

〔発明が解決しようとする課題〕

上記従来の方法は、いずれも次のような欠点を有する。

#### ① アーチン法

i 偶発的にしか作れず、結晶の形、結晶面の制御が困難。

ii 純度及び結晶性がそれほど良くない。

#### ② 液相エピタキシャル法

i 成長速度が10μm/hr前後と、小さい。

ii 多形が混在しやすい。

#### ③ 気相エピタキシャル法

i 成長速度が60μm/hr前後と、小さい。

#### ④ 昇華法 (Lely法)

i 自然発生的な核生成によるため、結晶の形、結晶面の制御が困難。

#### ⑤ 昇華法 (改良法)

i 単一結晶構造で、大面積のものが得にくい。

このように、従来の方法のうち、アーチン法、液相エピタキシャル法、気相エピタキシャル法、昇華法 (Lely法) は品質面もしくは成長速度の面で、工業的には適用しにくいものであった。SiCの種結晶基板を用いる改良昇華法は、成長速度が数mm/hrと速く、得られるSiCの品質も良いが、種結晶基板として単結晶基板を用いる必要がある。通常の場合、種結晶基板としては、アーチン法による単結晶が使われることが多く、その基板の入手

性、基板コスト、大面積化の困難性などから必ずしも満足のいくものではなかった。

本発明は上記従来の問題点を解決し、高価で入手困難な種結晶基板を用いることなく、α-SiC単結晶を安定に、再現性良く、かつ速い成長速度にて製造することができるα-SiC単結晶の製造方法を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明のα-SiC単結晶の製造方法は、SiC粉の昇華再結晶法により、基板上にα-SiC単結晶をエピタキシャル成長させる方法において、基板として、CVD法により作製された、結晶粒径1μm以上のβ-SiC多結晶体であって、CuKα線でX線回折した時の(111) ロッキングカーブの半値幅が8度以下に配向した多結晶体よりなるものを用いることを特徴とする。

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明のα-SiC単結晶の製造方法においては、従来の改良昇華法によりα-SiC単結晶を製造するに当たり、種結晶基板として、次の④~⑥の条件を備えるβ-SiC (3構造) 多結晶体基板を用いる。

④ CVD法により作製されたものであること。

⑤ 結晶粒径1μm以上のβ-SiCよりなること。

⑥ 結晶が、CuKα線でX線回折したときの(111) ロッキングカーブの半値幅 (積分強度比) (以下に、単に「(111) 半値幅」と称す。) が8度以下に配向した多結晶体であること。

種結晶基板がCVD法により作製されたものであれば、高純度であることから、良好なα-SiC単結晶が得られる。この種結晶基板のβ-SiCの結晶粒径が1μm未満であると、エピタキシャル的なα-SiC単結晶の成長は困難である。(111) 半値幅が8度を超えるものであると、結晶粒は大きくなっても、基板全体が単結晶にはならない。

本発明においては、特にCVD法により製造された純度99.999%以上のものであって、結晶粒径が10~50μm、(111) 半値幅が1~5度であって、その表面粗さが100~200Å RMS以下のβ-SiC多結晶基板を用いるのが有利である。

なお、本発明の方法は、種結晶基板として、上記④~⑥の条件を備えるβ-SiC多結晶基板を用いること以外は、従来の改良昇華法と同様に実施することができ、用いる装置や条件等には特に制限はない。

本発明のα-SiC単結晶の製造方法によれば、通常、結晶粒径5mm以上の良好なSiC単結晶を得ることができる。

〔作用〕

本発明の方法においては、種結晶基板として前記④~⑥の条件を備えるβ-SiC多結晶基板を用いる。この多結晶体からα-SiC単結晶がエピタキシャル的に成長する理由の詳細は明らかではないが、種結晶基板の、面内の回転にずれがある個々の結晶において、その上に原子が

積み重なる時に、短距離表面拡散が同時に起こり、広範囲でのエピタキシャル的成長が可能になっているものと推察される。なお、 $\beta$ -SiC (3C構造) の基板から $\alpha$ -SiCがエピタキシャル成長するのは、昇華再結晶の温度では $\alpha$ -SiCのほうが $\beta$ -SiCより熱力学的に安定であるからである。

#### 〔実施例〕

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

#### 実施例1

CVD法により作製した第1表に示す $\beta$ -SiC多結晶基板を用いて、改良昇華法にて第2表に示す条件にて $\alpha$ -SiC単結晶をエピタキシャル成長させた。

即ち、第1図に示す黒鉛るつば1に $\beta$ -SiC多結晶基板2を取り付け、このものを、通常の結晶成長装置の高周波コイルを備える石英管内に設置して行なった。なお、第1図において、3は黒鉛製のるつば本体4内に投入された原料のSiC粉である。5はるつば本体4の上部開口に蓋状に設けられた黒鉛製の基板ホルダであり、 $\beta$ -SiC多結晶基板2を中央開孔部に保持する構造とされている。るつば本体4は保持部材(黒鉛製)6に保持され、その側周は、スリット付シールド材(黒鉛製)7、黒鉛フェルト8及びスリットなしシールド材(黒鉛製)9の三層構造の側周壁で囲まれている。また、上部には開口を有するスリット付シールド材(黒鉛製)10が設けられている。

第 1 表  
 $\beta$ -SiC 多 結 晶 基 板

結晶粒径	約10 $\mu$ m
(111)半値幅	5度
X線回折スペクトル	第2図(a)に示す
ロッキングカーブ	第2図(b)に示す
表面粗さ	約100A RMS
大きさ	直径 20mm 厚さ 0.2mm

第 2 表  
製 造 条 件

雰囲気	200torr Ar
原料	SiC粉
原料温度	2200℃

基板温度	2100℃
原料と基板との距離	20mm
成長速度	3.5mm/hr

その結果、 $\beta$ -SiC多結晶基板の上に、緑色の4H単結晶が成長した。成長速度は3.5mm/hrで、単結晶のサイズは約12mm径であった。

なお、単結晶であるか否かの確認はRHEEDパターンによって行なった。その結果、結晶性の良い4H単結晶であることが確認された。この $\alpha$ -SiC単結晶のX線回折スペクトル及びロッキングカーブを各々第3図(a)、(b)に示す。

なお、比較のために黒鉛を基板として同様な手法で結晶成長させたところ、ランダムな方位からなる結晶粒径が約2mmの多結晶体が得られた。

#### 〔発明の効果〕

以上詳述した通り、本発明の $\alpha$ -SiC単結晶の製造方法によれば、改良昇華法によりSiC単結晶をエピタキシャル成長させるにあたり、 $\beta$ -SiC多結晶基板を用いることができる。この基板は、多結晶体であるため、単結晶基板と異なり、大面積のものであっても製造が容易で低コストに、かつ安定に得ることができ、容易に入手することができる。

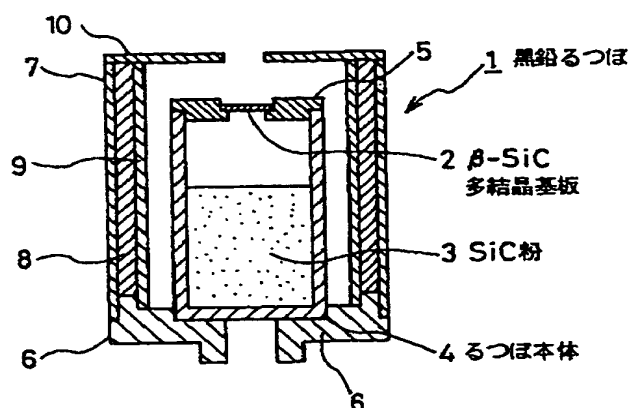
従って、本発明の $\alpha$ -SiC単結晶の製造方法によれば、大面積の $\alpha$ -SiC単結晶を再現性良く、安定にしかも速い成長速度にて、容易かつ効率的に製造することが可能とされる。

#### 〔図面の簡単な説明〕

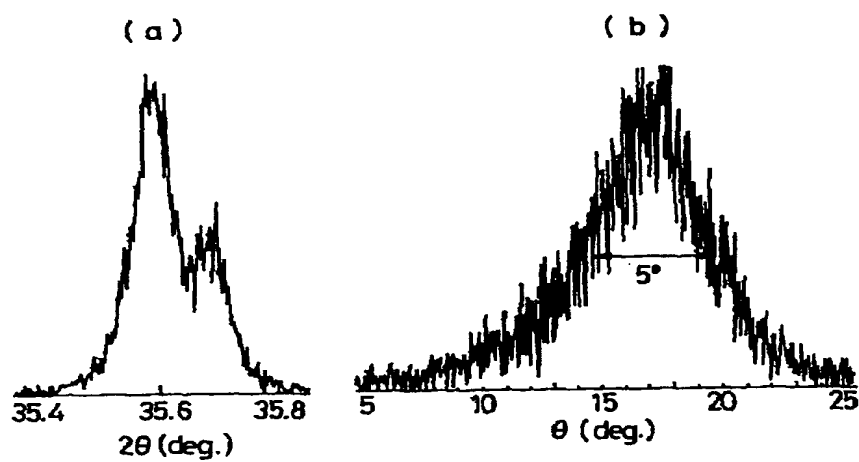
第1図は実施例1で用いた黒鉛るつばの断面図、第2図(a)は実施例1で用いた $\beta$ -SiC多結晶基板のX線回折スペクトル図、第2図(b)は同ロッキングカーブ図、第3図(a)は実施例1で得られた $\alpha$ -SiC単結晶のX線回折スペクトル図、第3図(b)は同ロッキングカーブ図である。

1…黒鉛るつば、2… $\beta$ -SiC多結晶基板、3…SiC粉、4…るつば本体。

【第1図】



【第2図】



【第3図】

